

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-227176

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月9日

C 23 C 18/44

7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 無電解銅めっき液

⑯ 特 願 昭60-66111

⑰ 出 願 昭60(1985)3月29日

⑱ 発 明 者 中 祖 昭 士 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑱ 発 明 者 岡 村 寿 郎 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑱ 発 明 者 池 田 広 美 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

無電解銅めっき液

2. 特許請求の範囲

1. a) 銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、
pH調整剤、および水、
b) コウ素化合物、
c) ポリアルキレングリコール、ポリオキシ
エチレンアルキルエーテル、ポリオキシエ
チレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、
およびポリオキシエチレンアルキルフェニ
ルの少なくとも一種、

を含む無電解銅めっき液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は無電解銅めっき液に関する。

(従来の技術)

印刷配線板の製造において、無電解銅めっき
は二つの利用方法がある。一つは、絶縁性を有
する基板のスルーホール、ブライドホールを電

気めっきするための下地用銅めっきとして使用
する場合である。この場合の無電解銅めっき膜
厚は数μm以下である。めっき膜の高い機械的
特性が要求されることは少なく、一般にめっき
膜の光沢があれば良い。

二つめは、電気銅めっきを併用しないで、無
電解銅めっきだけで所望の導体厚さまでめっき
を行なう場合である。この場合には、印刷配線
板に蒸着膜を突設する時に用いる半田の温度に
よる熱衝撃などで導体のクラック、破断の生じ
ないことが必要なので、めっき膜の機械的特性
は良好でなければならない。

これまでに提案されている無電解銅めっき液
の例としては以下の様なものがある。

めっき膜に光沢を与え、めっき膜の機械的
特性を改善するものとして、可溶性シアン化物を
無電解銅めっき液に添加する方法(特公昭42
-18201)、光沢付与とめっき膜の機械的
特性改善のためにα-ジピリジルとポリアル
キレングリコールを添加する方法(特公昭56

-27594)、あるいは α -ジビリジルと分子内にポリオキシエチレン鎖をもつ特定した有機高分子を添加する方法(特開昭59-117294)等である。

(発明が解決しようとする問題点)

特公昭42-18201号公報に記載された方法はシアン化物の毒性が著しく強い問題点がある。

又、特公昭56-27594号公報、特開昭54-117294号公報に記載された方法では60℃以下ではめっき膜が無光沢、場合によっては褐色の表面になり、機械的特性は著しく劣る問題点がある。

本発明は、光沢があって伸び率の高いめっき膜の得られる無電解銅めっき液を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は a) 銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、阻調整剤および水、 b) ヨウ素化合物、 c) ポリアルキレングリコール、ポリオキシエ

オキシプロピレンプロックポリマー等が使用できる。分子量は200~数百万のものが使用できる。添加量は、分子量によって最適値が異なる一般に分子量の低いもの程添加量が多い方が好ましく、分子量の高いもの程添加量少い方が好ましい。一般に添加量は50g/l以上である。

ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしてはポリオキシエチレンモノエーテル、ポリオキシエチレンジエーテル等が使用できる。

アルキル基の炭素数は1~18のものが市販されている。この場合、炭素数の少ない方が起泡性が低いので、めっき液安定化のためにエアレーションを連続的に起こす場合でめっき液面に泡の層ができることを避けたい場合には炭素数が4以下のアルキル基をもつポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いる。分子量は200~10万のものが使用できる。添加量は50g/l以上から選ばれる。

ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸

テレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、およびポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの少なくとも一種を含むことを特徴とする無電解銅めっき液である。

本発明で用いるヨウ素化合物としては、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化スズ、ヨウ化ニッケル、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化バナジウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マンガンなどがある。

ヨウ素化合物の添加量は 0.5×10^{-6} モル/l以上である。但し、添加量が多過ぎる場合はめっき析出速度が著しく抑制される。また、得られるめっき膜の伸び率が低下する。

したがって、好ましい添加量は 0.5×10^{-6} モル/l~ 5×10^{-6} モル/lである。より好ましくは 10^{-6} モル/l~ 2×10^{-6} モル/lである。

次にポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリ

エステル塩はリン酸エステル化がモノ、ジ、トリエステルを含みうる。添加量は50g/l以上から選ばれる。

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのアルキルフェニル基のアルキル基の炭素数は1~18である。添加量は50g/l以上から選ばれる。

銅イオンは、硫酸銅、硝酸銅、塩化第2銅、臭化第2銅、酢酸銅等の有機、無機酸の第2銅塩より供給される。銅イオンの濃度は、0.004~0.02モル/lが好ましい。

銅イオンの錯化剤は、第2銅イオンと錯体を形成しアルカリ水溶液に可溶とするもので、エチレンジアミン四酢酸及びそのナトリウム塩、ロッシェル塩、 $N_4N_4N_4$ -ナトラキス-(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミン、トリエタノールアミン、エチレンジトリロトラエタノール等が使用される。錯化剤の濃度は、0.004~1モル/lが好ましい。

還元剤としては、ホルムアルデヒド、パラホ

ホルムアルデヒドが使用される。還元剤の濃度は0.01～0.25モル/lが好ましい。

PH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリが使用される。PH調整剤はPHを1.0～1.35にする量使用される。

無電解銅めっき液の基本組成としては、硫酸銅5g/l～15g/l、めっき液温60～80℃、PH1.6～1.30、錯化剤としてエチレンジアミン四酢酸では15g/l～60g/l、また還元剤としてはホルムアルデヒドの37%水溶液として2ml/l～20ml/lのものが好ましい。

実施例1～9、比較例1～2

表面を滑らかに研磨したステンレススティール板の表面を脱脂し、めっき反応開始剤であるpdを付着させた後、第1表に示す組成のめっき液と温度を用いて無電解銅めっきをおこないめっき皮膜を得た。

上記ステンレススティール板表面に得られため

っき皮膜を板より剥して、幅10mm、長さ80mmに切断し、東洋ボールドウィン製テンシロン引張試験装置を使用して、引張り速度1mm/分、チャック間隔20mmでめっき皮膜の諸特性を測定した。めっき皮膜の光沢の有無と共にその結果を表2に示す。

以下余白

第 1 表

	実 施 例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
CuSO ₄ ・5H ₂ O (g/l)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
EDTA ※ (g/l)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
37% HCHO水溶液 (ml/l)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ヨウ化カリウム (ml/l)	10	5	10	10	10	10	10	10	10	-	-
ポリオキシエチレンモノメチルエーテル MW2000 (g/l)	2	2	-	-	-	-	-	-	2	2	2
ポリオキシエチレンモノメチルエーテル MW1000 (g/l)	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレンエチルアルコール MW800 (g/l)	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
ポリエチレングリコール MW2000 (g/l)	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
ポリエチレングリコール MW1000 (g/l)	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル (g/l)	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
ガファックRE-610 ※※ (g/l)	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
αα'-ジピリジル (ppm/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
PH ※※※	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4
めっき液温度 (℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	55	55	70

注) ※ EDTA: エチレンジアミン四酢酸

※※ ガファックRE-610: 東邦化学工業製ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩

※※※ PH: 液温20℃におけるPHを示す。(PH調整剤: NaOH)

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の無電解めっき液は光沢がありかつ伸び率の高いめっき皮膜が得られプリント配線板の製造に於ける回路形成のためのめっきに広く用いられる。

代理人弁理士 若 林 邦 彦

第 2 表

	めっき皮膜の伸び率(%)	めっき皮膜の引張強度(MPa)	めっき皮膜の厚さ(mm)	光沢の有無
1	10.6	30.5	3.63	有
2	9.8	31.3	3.42	有
3	9.1	32.1	3.53	有
4	7.3	30.8	2.81	有
5	8.0	27.7	3.63	有
6	8.7	29.9	3.89	有
7	7.2	33.3	3.16	有
8	8.0	31.0	3.24	有
9	6.7	32.4	3.62	有
比較例 1	4.2	37.2	3.40	無
比較例 2	4.8	34.9	2.27	無